

JP-B No. 32624/1990

What is claimed is:

1. Toner for developing electrostatic charge images, containing a binder resin comprising a polyester resin containing 5% by weight or more of a chloroform insoluble component, and a releasing agent comprising a carnauba wax and polyolefin wax.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-252366
(43)Date of publication of application : 13.12.1985

(51)Int.CI. G03G 9/08

(21)Application number : 59-107452 (71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD
(22)Date of filing : 29.05.1984 (72)Inventor : UCHIDA MASAFUMI
TAKAHASHI JIRO
TAKAGIWA HIROYUKI
SHIRASE AKIZO
AKIMOTO KUNIO

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve low-temp. fixability, release property, fluidity, durability, etc. by using a polyester resin contg. an insoluble component of chloroform at a high rate as a binder resin and incorporating specific two kinds of release agents in combination into said resin.
CONSTITUTION: (A) The binder resin consisting of the polyester resin contg. $\geq 5\text{wt\%}$ the insoluble component of chloroform, (B) the release agent consisting of the wax contg. $\geq 20\text{wt\%}$ ester component and ≤ 4 penetration (e.g.; carnauba wax, candelilla wax) and (C) the release agent consisting of polyolefin wax (e.g.; polyethylene wax) are mixed in such a manner that the content ratio of the component B: the component C attains 0.5W10:1 weight ratio. A colorant (e.g.; carbon black, nigrosine dye) and necessary additives are further compounded therewith, by which the intended toner for developing an electrostatic charge image is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



特願2003-80865)の引例(特許文献1)
〃 2003-80913
(×英文抄録付)

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許正有

⑫特許公報(B2)

平2-32624

⑬Int. Cl. 5

G 03 G 9/087
9/08

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成2年(1990)7月23日

7144-2H G 03 G 9/08

331

365

発明の数 1 (全8頁)

⑮発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯特願 昭59-107452

⑯公開 昭60-252366

⑯出願 昭59(1984)5月29日

⑯昭60(1985)12月13日

⑰発明者 内田 雅文 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑰発明者 高橋 次朗 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑰発明者 高際 裕幸 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑰発明者 白勢 明三 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑰発明者 秋本 国夫 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑯出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑯代理人 弁理士 大井 正彦

審査官 加藤 孔一

⑮参考文献 特開 昭58-14144 (JP, A) 特開 昭59-37555 (JP, A)

【特許請求の範囲】

1 5重量%以上のクロロホルム不溶分を含有するポリエステル樹脂より成るバインダー樹脂と、カルナウバワックスと、ポリオレフィンワックスよりなる離型剤とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現像するためのトナーに関するものである。

〔発明の背景〕

例えば電子写真法においては、通常、光導電性感光体よりなる静電荷像支持体に帯電、露光により静電潜像を形成し、ついでこの静電潜像を、バインダー樹脂よりなる微粒子体中に着色剤などを含有せしめて形成されるトナーによって現像し、

得られたトナー像を転写紙等の支持体に転写した後、加熱、加圧などによって定着して可視画像を形成する。

このような静電荷像を経由する可視画像の形成はもちろん高速で達成されることが好ましく、この点から従来においては定着プロセスにおいて熱効率が高くて他の方式に比して有利な熱ローラ定着方式が広く採用されている。

しかるに最近においては、更に一層の高速化が強く要請されており、これを達成するためには、トナー像の定着を高速化することが必須の条件である。

しかし、熱ローラ定着方式においてトナー像の定着を高速で行うためには、現像に供されるトナーが良好な低温定着性を有することが要求され、そのためにはトナーを構成するバインダー樹脂の軟化点を低下させる必要がある。しかしながら

(2)

ら、トナーのバインダー樹脂の軟化点を低下させると、定着時に像を構成するトナーの一部が熱ローラの表面に転移し、これが次に送られて来る転写紙等に再転移して画像を汚す、いわゆるオフセット現象を生じやすくなる傾向がある。また、熱ローラ定着方式においては、以上の如きオフセット現象のほかに、転写紙等が熱ローラの表面に接着されて巻付いてしまう、いわゆる巻付き現象が発生する問題がある。この巻付き現象は特に熱ローラの温度が低過ぎると発生するものである。

このように高速定着を良好に達成するために、トナーが、低温定着が可能でしかも非オフセット性及び非巻付き性の優れたものであることが必要である。

〔従来技術〕

トナーのバインダーとしては従前よりビニル系重合体が広く用いられており、ビニル系重合体をバインダーとするトナーにおいて非オフセット性を得るために、当該重合体として高分子量のものを用いることが提案されているが、高分子量のビニル系重合体はその軟化点が高く、従つてオフセット発生温度が高くても広い定着可能温度域を得ることが困難であり、好適なトナーを得ることができない。

これに対し、ポリエステル樹脂は、低分子量のものを比較的容易に得ることができるので、これをバインダーとして用いて軟化点の低いトナーを得ることができ、又ビニル系重合体をバインダーとしたトナーに比して、溶融したときの転写紙等の支持体に対する「濡れ」が良く、略等しい軟化点を有するビニル系重合体によるトナーに比して、より低い温度で十分な定着を行なうことができる点で好ましい。

しかしポリエステル樹脂をバインダーとするトナーは、通常オフセット発生温度が低い欠点がある。これに対してトナーのオフセット発生温度を高くするためには、トナーのバインダー樹脂に高分子量成分を含有せしめることが有効であるが、この手段によって十分な非オフセット性をトナーに得ようすると、当該樹脂は軟化点の高いものとなるためにトナーの定着に必要な最低温度（以下「最低定着温度」という。）が高くなってしまい、熱ローラ定着方式の利点が失なわれるようになる。この最低定着温度は当然のことながら低い

ことが望ましく、また最近において要望が高くなつてきている1枚の転写紙の両面に可視像を形成することを達成するためには、現像に供するトナーが低い温度で定着し得るものであることが必要となる。

以上のような背景から、トナー粒子体中にポリプロピレンワックス若しくはポリエチレンワックス等のポリオレフィンワックスよりなる離型剤を含有せしめることにより、最低定着温度の低下を図ると共に非オフセット性及び非巻付き性の向上を図る手段が開発された。斯かる手段は、トナーそれ自体に低温定着性及び離型性を有せしめるものであり、熱ローラの表面にシリコンオイル等の離型油を塗布しながら定着を行なう手段に比べて、シリコンオイル塗布機構等が不要であるため定着器の構造が簡単となり、シリコンオイルの補給等のメンテナンスも不要である等の点で優れている。

しかしながら、単にこのような手段においては、最低定着温度の十分な低下を達成するためには、ワックスの含有割合を相当に大きくしなければならず、その結果、粉末状のトナーの流動性が低下し、結局現像性及び転写性が低下して良好な可視画像が形成されず、また凝集性を帯びる傾向があり、さらには当該トナーと混合されて二成分系現像剤を構成するキャリア、現像スリープ或いは静電荷像支持体にワックス成分が付着して皮膜を形成して汚染するようになり、その機能を阻害する欠点がある。また、トナーの効率的な利用を図るためのリサイクルシステム即ち現像に供されたけれども可視画像の形成には関与しなかつたトナーを再び現像器に戻して再び現像に供するシステムにおいてはトナーの流動性が著しく低下するようになり、耐久性が小さい欠点がある。

このようにトナーに離型剤を含有せしめる技術手段においては、一種類の離型剤でトナーにおける十分な低温定着性と離型性及び十分な流動性を得ようすることは難しく、特に画像の形成をより一層高速で行なう場合には極めて困難である。

〔発明の目的〕

本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであつて、その目的は、最低定着温度が低く、しかも十分な離型性を有し、そのうえ流動性が良好で優れた可視画像を高速で形成することのできる

(3)

静電荷像現像用トナーを提供することにある。

〔発明の構成〕

以上の目的は、5重量%以上のクロロホルム不溶分を含有するポリエステル樹脂より成るバインダー樹脂と、カルナウバワックスと、ポリオレフインワックスよりなる離型剤とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーによって達成される。

以下本発明について具体的に説明する。

本発明においては、クロロホルム不溶分が5重量%以上であるポリエステル樹脂をバインダー樹脂として用い、その粒子中にその他の必要なトナー成分と共に、カルナウバワックス（以下単に第1の離型剤」ともいう。）と、ポリオレフインワックスよりなる離型剤（以下単に「第2の離型剤」ともいう。）とを含有せしめて静電荷像現像用トナーとする。

本発明においてバインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮重合によって得られるが、用いられるアルコールとしては、例えばエチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、1, 2-プロピレンギリコール、1, 3-プロピレンギリコール、1, 4-ブタジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール等のジオール類、1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、及びビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他の二価のアルコール单量体を挙げることができる。

又カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレン酸の二量体、その他の二価の有機酸单量体を挙げることができる。

本発明において用いるポリエステル樹脂としては、以上の二官能性单量体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多官能性单量体による成分を含有する重合体を用いることも好適である。斯

かる多官能性单量体である三価以上の多価アルコール单量体としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

又三価以上の多価カルボン酸单量体としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, -シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3, -ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物その他を挙げることができる。

以上のような三官能以上の多官能性单量体による成分は、重合体における構造単位としてのアルコール成分又は酸成分の各々における30~80モル%の割合で含有されるのが望ましい。

本発明において用いるポリエステル樹脂は、クロロホルム不溶分が5重量%以上のものである。ここにクロロホルム不溶分とは、試料をクロロホルムに溶解したときの沪紙不透過分をいい、次のようにして求められる。

樹脂試料を微粉碎し、40メッシュの篩を通過した試料粉体5.00 gを採取し、沪過助剤ラジオライト（#700）5.00 gと共に容量150mlの容器に入れ、この容器内にクロロホルム100 gを注入し、ボールミル架台に載せ5時間以上に亘って回転せしめて充分に試料をクロロホルムを溶解せしめる。一方加压沪過器内に直径7cmの沪紙（No. 2のもの）を置き、その上に5.00 gのラジオライトを均一にプレコートし、少量のクロロホルムを加えて沪紙を沪過器に密着させた後、前記容器の内容物を沪過器内に流し込む。更に容器を100mlのク

(4)

7

クロロホルムにより充分に洗浄して沪過器に流し込み、容器の器壁に付着物が残留しないようにする。その後沪過器の上蓋を閉じ、沪過を行なう。沪過は4kg/cm²以下の加圧下にて行ない、クロロホルムの流出が止まつた後に新たにクロロホルム 5 100mLを加えて沪紙上の残留物を洗浄し、再び加圧沪過を行なう。

$$x(\text{重量\%}) = \frac{a(\text{g}) - \text{沪紙の重量(g)} - \text{ラジオライトの重量(10.00g)}}{\text{サンプリング重量(5.00g)}} \times 100$$

このようにして求められるクロロホルム不溶分 10

は、ポリエステル樹脂においては、高分子量の重合体成分若しくは架橋された重合体成分であり、その分子量はおよそ200000以上であると考えられる。

以上の如きクロロホルム不溶分は、既述のアルコールとカルボン酸との重合反応において、反応条件を適当に選ぶことにより、或いは適当な架橋剤を反応系に存在せしめることにより、相当程度制御された割合で形成することができる。

本発明においては、前記クロロホルム不溶分が 20 5重量%以上のポリエステル樹脂をバインダーとするが、クロロホルム不溶分が5重量%未満のポリエステル樹脂を用いると、得られるトナーはオフセット発生温度が低いものとなつてしまう。

本発明トナーに含有される第1の離型剤はカル 25 ナウパワツクスであり、その針入度は4以下、融点は60~110°Cである。

以上においてワツクスの針入度は、JIS K2235-1980に規定された試験方法に準拠して得られる値をいう。即ち試料ワツクスを加熱溶融して試料容器にとり、放冷した後、恒温水浴中で温度25°Cの一定温度に保ち、質量の合計を100gに規定した針を試料ワツクス中に垂直に5秒間進入させて、針の進入した深さを0.1mmまで測定し、これを10倍した数値を針入度とする。

また融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によつて求められる。即ち、数gの試料を一定の昇温速度(10°C/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

第1の離型剤の具体例としては、第1表に掲げ 40 たものを挙げることができる。

8

* 以上の操作が完了した後、沪紙及びその上の残渣並びにラジオライトのすべてをアルミホイル上に載せて真空乾燥器内に入れ、温度80~100°C、圧力100mmHgの条件下で10時間乾燥せしめ、斯くて得られた乾固物の総重量a(g)を測定し、次式によりクロロホルム不溶分x(重量%)を求める。

第 1 表

第1の離型剤		カルナウパワツクスNo.1 (野田ワツクス社製)
エス	種類	脂肪酸エステル
テル成分	含有率	80~85重量%
針入度		1以下
融点		84°C

本発明トナーに含有される第2の離型剤は、ポリオレフィンワツクスであり、未変性ポリオレフィンワツクスまたはオレフィン成分に対して変性成分がプロック化またはグラフト化された変性ポリオレフィンワツクスの何れであつてもよい。

未変性ポリオレフィンワツクスまたは変性ポリオレフィンワツクスのオレフィン成分は、单一のオレフィンモノマーより得られるホモポリマー型或いはオレフィンモノマーをこれと共に重合可能な他のモノマーと共に重合させて得られるコポリマー型の何れの型のものであつてもよい。前記オレフィンモノマーとしては、例えはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ベンテン、その他のすべてのオレフィンモノマーを挙げることができる。またオレフィンモノマーと共に重合可能な他のモノマーとしては、他のオレフィンモノマーのほか、例えはビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類、例えはビニルアセテートなどのビニルエステル類、例えはフッ化ビニルなどのハロオレフィン類、例えはメチルアクリレート、メチルメタアクリレートなどのアクリル酸エステル類若しくはメタアクリル酸エステル類、例えはアクリロニトリルなどのアクリル酸誘導体、例えはアクリル酸などの有機酸類、など種々のものを挙げる

(5)

ことができる。オレフィン成分をコポリマー型のものとする場合においては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、エチレン-プロピレン-ビニルアセテート共重合体などのコポリマー型のものとすることができます。オレフィンモノマー以外のモノマーを用いてコポリマー型のものとする場合においては、ポリオレフィン成分中のオレフィンモノマーによるオレフィン部分の割合が50モル%以上であることが好ましい。

変性ポリオレフィンワックスにおける変性成分としては、例えば1-フエニルプロパン、スチレン、メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-ノーブチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステルモノマーなどを挙げることができる。芳香族ビニルモノマーを変性成分とする場合には当該変性成分の変性ポリオレフィンに対する割合は0.1~15重量%、特に1~10重量%の範囲内が好ましい。また α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステルを変性成分とする場合には当該変性成分の変性ポリオレフィンに対する割合は0.1~50重量%、特に1~40重量%の範囲内が好ましい。

またこのような未変性ポリオレフィンワックスまたは変性ポリオレフィンワックスはそれ自体が低い軟化点を有するものであることが望ましく、例えばJIS K2531-1960に規定される環球法により測定したときの軟化点が80~180°C、好ましくは90~160°Cであることが望ましい。

第2の離型剤の具体例としては、「ビスコール660P」、「ビスコール550P」(以上、三洋化成社製)、「ポリエチレン6A」(アライドケミカル社製)、「ハイワックス400P」、「ハイワックス100P」、「ハイワックス200P」、「ハイワックス320P」、「ハイワックス220P」、「ハイワックス2203A」、「ハイワックス4202E」(以上、三井石油化学社製)、「ヘキストワックスPE520」、「ヘキストワックスPE130」、「ヘキストワックスPE190」(以上、ヘキストジャパン社製)などの市販されているものの他、例えばメタアクリル酸メチルによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめ

たポリエチレンワックス、メタアクリル酸ブチルによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめたポリエチレンワックス、スチレンによりブロック共重合せしめたポリエチレンワックスなどを挙げることができる。

離型剤の含有割合は第1の離型剤と第2の離型剤の総和がバインダー樹脂に対して1~20重量%となる範囲内とされ、好ましくは1~10重量%となる範囲内である。この割合が1重量%未満では、離型剤としての効果が発揮されず従つてトナーの非オフセット性が改善されず、又、最低定着温度を低下させる効果を得ることができない。一方20重量%を越えると、トナーの流動性が低下するようになり、このため現像性及び転写性が低下して良好な可視画像が形成されず、また現像スリープ或いは静電荷像支持体に離型剤が付着して皮膜を形成し、その機能を阻害するようになる。

また第1の離型剤と第2の離型剤との含有比は重量比で0.5~10:1であることが好ましく、特に好ましくは0.5~5:1である。第2の離型剤が過小の場合には高温高湿時におけるトナーの流動性が低下し易く、また第1の離型剤が過小の場合にはトナーの低温定着性が不十分となり易い。

本発明トナーは、上述の如き第1の離型剤と第2の離型剤とをその他の必要に応じて添加されるトナー成分例えば着色剤、磁性体、特性改良剤などと共に、既述のバインダー樹脂中に分散含有せしめて成る粉粒体であり、その平均粒径は通常5~30ミクロンの範囲である。またこのようにして得られる粉粒体にシリカ微粉末などよりなる流動性向上剤をさらに添加混合してトナーを構成してもよい。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoec Blue3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリンブルー(C.I.No.77103)、デュポンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオクサレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分

(6)

な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常バインダー樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形でバインダー中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当たり20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

前記特性改良剤としては、荷電制御剤、オフセット防止剤、流動性改善用滑剤その他がある。

本発明トナーは、鉄粉、ガラスビーズ等より成るキヤリアと混合されて二成分現像剤とされるが、磁性体が含有されるときはそのまま一成分現像剤として静電荷像の現像に供される。

[発明の効果]

本発明トナーは、以上のように、そのバインダー樹脂が一定以上のクロロホルムに不溶な高分子量成分を含有するポリエステル樹脂より成るものであり、しかも既述の如き第1の離型剤と第2の離型剤を含有するものであるため、後述する実施例の説明からも明らかのように、最低定着温度が低く、しかも十分な離型性を有していて優れた非オフセット性及び非巻付き性が得られ、そのうえ流動性が良好でかつ耐久性が大きく、これらの結果、画像濃度が高くて優れた可視画像を、低い定着温度がオフセット現象及び巻付き現象の発生を伴なわずに、しかもより一層の高速で多数回に亘り安定して形成することができる。そしてリサイクルシステムによる現像プロセスに供したときにおいても、耐久性が優れていて上記特性を安定して得ることができ、キヤリア或いは静電荷像支持体、現像剤スリーブのトナーによる汚染が大幅に小さくなる。

本発明トナーが以上の如き優れた特性を有する理由は厳密には解明されていないが、次のような

ことが理由の一部であると考えられる。

① バインダー樹脂がそれ自体非オフセット性を有する低温定着可能なものであること。

② トナーに含有される離型剤が1種類のみではなく、互に特性の異なる第1の離型剤と第2の離型剤とが共にトナーに含有されるため、第1の離型剤のみによつてトナーに必要とされる離型性を得る場合には多量添加において高温高湿下の画質が悪くなり、また第2の離型剤のみによつてトナーに必要とされる低温定着性を得る場合には低温定着化、非巻きつき性がやや劣り、しかも耐久性が小さくなるという各離型剤単独で現われる欠点がこの場合現われず、しかも第1の離型剤及び第2の離型剤の各々の有する好ましい効果が十分発揮され、この結果トナーにおいて優れた低温定着性と高い離型性と高い流動性とが共に長期間安定して得られるようになること。

③ しかも第1の離型剤は針入度が4以下のカルナウバワックスでありそれ自身硬くて耐久性の大きなものであるため特にリサイクルシステムに供されたときにも流動性が低下するなどの特性の劣化がないこと、またこのように第1の離型剤が硬いものであることからトナーの表面のすべり性が高くて定着性が向上すること。

また本発明トナーは離型剤を含有するものでありながら良好な流動性を有しているので疎水性シリカ微粉末などの流動性向上剤の添加が不要となり或いは添加が必要とされる場合であつてもその添加量が僅少量で十分であり、従つて疎水性シリカ微粉末を多量に添加することによる弊害、例えば硬度が高いために疎水性シリカ微粉末により静電荷像支持体の表面が損傷されるなどの問題を招来するがない。

[発明の実施例]

以下本発明の実施例について説明するが、これらによつて本発明が限定されるものではない。なお「部」は重量部を表わす。

以下の実施例において用いたバインダー樹脂及び離型剤は、次のものである。

[バインダー樹脂]

1 バインダー樹脂A

テレフタル酸299gと、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニ

(7)

ル) プロパン211gと、ペントエリスリトール82gとを、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素ガス導入管及び流下式コンデンサを備えた丸底フラスコに入れ、このフラスコをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気に保つた状態で昇温せしめ、さらに0.05gのジブチル錫オキシドを加え、軟化点において反応を追跡しながら温度200°Cで反応せしめて得られる。クロロホルム不溶分17重量%、軟化点131°Cのポリエステル樹脂

〔離型剤〕

- 1 離型剤a1 (第1の離型剤)
「カルナウバワックスNo.1」(野田ワックス社製)
- 2 離型剤b1 (第2の離型剤)
「ビスコール660P」(三洋化成社製)
- 3 離型剤b2 (第2の離型剤)
「ハイワックス400P」(三井石油化学社製)
- 4 離型剤c (比較用)
「ヘキストワックスC」(ヘキストジャパン社製、エチレンビスステアアミド)
- 5 離型剤d (比較用)
「ヘキストワックスOP」(ヘキストジャパン社製、モンタン酸のブチレングリコールエステルの部分ケン化物)
- 6 離型剤e (比較用)
パラフィンワックス
各実施例及び比較例においては、示された処方の材料を、バインダー樹脂の軟化点よりも10°C低い温度に設定されたエクストルーダーにより混練し、冷却(水冷後粉碎し、分級する方法により、平均粒径11μmの粒子より成るトナー粉末を得、これに0.8重量%の疎水性シリカ微粉末を添加してトナーを製造した。
- 実施例 1
バインダー樹脂A 100部
離型剤a1 2部
離型剤b1 2部
カーボンプラック「モーガルL」(キヤボット社製) 10部
- 実施例 2
バインダー樹脂A 100部
離型剤a1 2部

離型剤b2	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 1	
バインダー樹脂A	100部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 2	
バインダー樹脂A	100部
離型剤b1	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 3	
バインダー樹脂A	100部
離型剤b1	4部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 4	
バインダー樹脂A	100部
離型剤a1	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 5	
バインダー樹脂A	100部
離型剤a1	4部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 6	
バインダー樹脂A	100部
離型剤e	2部
離型剤a1	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 7	
バインダー樹脂A	100部
離型剤b2	2部
離型剤d	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 8	
バインダー樹脂A	100部
離型剤b1	2部
離型剤c	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
以上の実施例1及び実施例2で得られたトナーをそれぞれ「トナー1」とし、比較例1～比較例8で得られたトナーをそれぞれ「比較トナー1」～「比較トナー8」とし、これらのトナーの各々と、樹脂被覆が施された鉄粉より成るキヤリアとを混合してトナー濃度が2重量%の現像剤を調整し、その各々により、トナーのリサイクルシステムを有する電子写真複写機「U	

(8)

「Bix4500」（小西六写真工業社製）を用いて温度33°C、相対湿度80%の環境条件下において静電荷像の現像、転写紙へのトナー像の転写及びトナー像の熱ローラ定着器による定着の工程による実写テストを6万回に亘つて行ない、得られた複写画像の画像濃度を測定した。

更にすべてのトナーの各々について、その最低定着温度、オフセット発生温度を求めた。

最低定着温度については、表層がテフロン（デュポン社製ポリテトラフルオロエチレン）で形成した熱ローラと、表層を、シリコンゴム「KE-1300RTV」（信越化学工業社製）で形成した圧着ローラとより成る定着器により、64 g/m²の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を線速度200mm/秒で定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を100°Cより5°Cづつ段階的に高くした各温度において繰り返し、形成された定着画像

に対してキムワイプ摺擦を施し、十分な耐摺擦性を示す定着画像に係る最低の設定温度をもつて最低定着温度とした。なおここに用いた定着器はシリコンオイル供給機構を有さぬものである。

またオフセット発生温度の測定は、最定定着温度の測定に準じて、トナー像を転写して上述の定着器により定着処理を行ない、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に送つてこれにトナー汚れが生ずるか否かを観察する操作を、前記定着器の熱ローラの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、オフセット発生温度を求めた。

またいわゆるベタ黒の原稿を用い、転写紙の略全面にトナーが付着したものを定着せしめる操作を、上記オフセット発生温度の測定に準じて前記定着器の熱ローラの設定温度を順次下降させた状態で繰り返し、巻付き発生温度を求めた。

結果は第2表に示す通りである。

第 2 表

試 料	最低定着 温度(°C)	オフセット発 生温度(°C)	巻付き発生 温度(°C)	画像濃度 (6万コピー後)
トナー1	150	240以上	150	1.32
トナー2	160	240以上	160	1.33
比較トナー1	220	240以上	205	1.35
比較トナー2	200	240以上	190	1.34
比較トナー3	180	240以上	195	1.32
比較トナー4	160	240以上	160	1.30
比較トナー5	150	240以上	150	1.02
比較トナー6	160	240以上	165	0.80
比較トナー7	165	240以上	185	0.91
比較トナー8	205	240以上	190	1.19

第2表の結果から明らかなように、本発明トナーによれば、オフセット発生温度が高くて優れた非オフセット性が得られると共に巻付き発生温度が低くて優れた非巻付き性が得られ、そのうえ最低定着温度が低くて優れた低温定着性が得られ、しかも流動性が良好であり、さらに高温高湿下においても上記特性が安定して得られ、結局、高速で多数回に亘つて優れた可視画像を安定に形成することができる。

これに対して、比較トナー1によれば離型剤を全く含有していないため、最低定着温度が相当に高くしかも巻付き発生温度が高くて非巻付き性が劣る。比較トナー2及び3によれば含有する離型剤が第2の離型剤のみであるため、最低定着温度が高くしかも非オフセット性及び非巻付き性が劣る。比較トナー4及び5によれば含有する離型剤が第1の離型剤のみであるため、高温高湿下における画像濃度が低い。

(9)

第6部門(2) 特許法第64条の規定による補正の掲載 平5.5.31発行

昭和59年特許願第107452号(特公平2-32624号、平2.7.23発行の特許公報6(2)-44(743)号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁵ G 03 G 9/087 9/08 特許第1739104号
識別記号 庁内整理番号
7144-2H G 03 G 9/08-331
G 03 G 9/08-365

記

- 1 「発明の名称」の項を「熱ローラ定着用静電荷像現像用トナー」と補正する。
- 2 「特許請求の範囲」の項を「1~5重量%以上のクロロホルム不溶分を含有するポリエステル樹脂より成るバインダー樹脂と、カルナウバワックスと、ポリプロピレンワックスよりなる離型剤とを含有することを特徴とする熱ローラ定着用静電荷像現像用トナー。」と補正する。
- 3 第1欄11行「めのトナー…である。」を「めの熱ローラ定着用静電荷像現像用トナーに関するものである。」と補正する。
- 4 第5欄1行「静電荷…にある。」を「熱ローラ定着用静電荷像現像用トナーを提供することにある。」と補正する。
- 5 第5欄5~7行「ポリオレ…トナーによ」を「ポリプロピレンワックスよりなる離型剤とを含有することを特徴とする熱ローラ定着用静電荷像現像用トナーによ」と補正する。
- 6 第5欄14~17行「いう。)…トナーとする。」を「いう。)と、ポリプロピレンワックスよりなる離型剤(以下単に「第2の離型剤」ともいう。)とを含有せしめて熱ローラ定着用静電荷像現像用トナーとする。」と補正する。
- 7 第8欄20~36行「本発明…モノマーの」を「本発明トナーに含まれる第2の離型剤は、ポリプロピレンワックスであり、このポリプロピレンワックスは、未変性ポリプロピレンワックスまたはポリプロピレン成分に対して変性成分がプロック化またはグラフト化された変性ポリプロピレンワックスの何れであつてもよい。
- 8 未変性ポリプロピレンワックスまたは変性ポリプロピレンワックスのプロピレン成分は、プロピレンのみより得られるホモポリマー型或いはプロピレンをこれと共に重合可能な他のモノマーと共に重合させて得られるコポリマー型の何れの型のものであつてもよい。プロピレン成分をコポリマー型のものとする場合において、プロピレンと共に重合可能な他のモノマーとしては、プロピレン以外のオレフィンモノマーの」と補正する。
- 9 第9欄1~12行「ことができる。…変性成分」を「ことができる。そして、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ビニルアセテート共重合体などのコポリマー型のものとすることができる。オレフィンモノマー以外のモノマーを用いてコポリマー型のものとする場合においては、ポリプロピレン成分中におけるプロピレン部分の割合が50モル%以上であることが好ましい。
- 10 变性ポリプロピレンワックスにおける変性成分」と補正する。
- 11 第9欄21行、第9欄25行、第9欄27行、第9欄28行「オレフィン」を「プロピレン」と補正する。
- 12 第13欄42行~第14欄2行「実施例2…「モーガル」10部」を削除する。
- 13 第14欄22~40行「比較例…とし、これ」を「比較例 6

バインダー樹脂A

100部

(10)

離型剤e	2部
離型剤a 1	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 7	
バインダー樹脂A	100部
離型剤b 2	2部
離型剤d	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 8	
バインダー樹脂A	100部
離型剤b 1	2部
離型剤c	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部
比較例 9	
バインダー樹脂A	100部
離型剤a 1	2部
離型剤b 2	2部
カーボンプラック「モーガルL」	10部

以上の実施例1で得られたトナーを「トナー1」とし、比較例1～比較例9で得られたトナーをそれぞれ「比較トナー1」～「比較トナー9」とし、これ」と補正する。

13 第8頁「第2表」を「

第 2 表

試 料	最低定着 温度 (°C)	オフセット発 生温度 (°C)	巻付け発生 温度 (°C)	画像濃度 (6万コピー後)
トナー1	150	240以上	150	1.32
比較トナー1	220	240以上	205	1.35
比較トナー2	200	240以上	190	1.34
比較トナー3	180	240以上	195	1.32
比較トナー4	160	240以上	160	1.30
比較トナー5	150	240以上	150	1.02
比較トナー6	160	240以上	165	0.80
比較トナー7	165	240以上	185	0.91
比較トナー8	205	240以上	190	1.19
比較トナー9	160	240以上	160	1.33

」と補正する。